

# 高 C<sub>3</sub>A 시멘트 特性

## 및 製造 可能性 檢討

정 성 균

<쌍용양회 문경공장 품질관리실>

### abstract

石灰石과 高爐水滓 slag 을 1.6 : 1로 混合 분쇄한 원료를 1,450°C 에서 燒結하여 高 C<sub>3</sub>A clinker 를 얻었다. 이 clinker 中에는 C<sub>3</sub>S 40%, C<sub>2</sub>S 31%, C<sub>3</sub>A 22%, C<sub>4</sub>AF 2%를 함유하고 있으며 보통 크링카 보다 C<sub>3</sub>A 함량이 2~3 배 정도 높고, clinker 色은 연두色을 띠는 것이 特色이다. 이와 같이 C<sub>3</sub>A 함량이 높은 시멘트의 特性 및 製造 可能性을 검토한 결과는 다음과 같다.

1) 석회석과 slag 를 1.6 : 1(61.5% : 38.5%)로 사용할 경우 보통 시멘트 제조시 석회석 사용량 보다 약 28% 정도 절감되나 高品位의 石灰石이 要求된다.

2) 同一 free CaO 0.4% 를 기준으로 소성할 경우 高 C<sub>3</sub>A clinker 가 보통 clinker 보다 소성 시간이 20分 短縮된다.

3) carbonate 分解熱을 比較하면 高 C<sub>3</sub>A 시멘트 원료가 보통 시멘트 원료보다 116 Kcal/kg-cl 節減된다.

4) C<sub>3</sub>A 함량이 높아 可塑性이 저하되고 標準軟度의 시멘트 paste 를 얻기 위하여서는 보통 시멘트 보다 많은 물량이 요구되며 응결시간도 빠르다.

5) Blaine 3,000 cm<sup>3</sup>/g 으로 분쇄한 高 C<sub>3</sub>A 시멘트의 3일강도는 보통 시멘트 보다 40~50 kg/cm<sup>2</sup> 더 높으나 28일 강도는 다소 저하되는 경향이이며 Blaine 5,000 cm<sup>2</sup>/g 으로 분쇄한 高 C<sub>3</sub>A 시멘트는 早強 시멘트와 같은 강도 수준이다.

### I. 緒 論

國內 시멘트 생산량은 매년 증가하여 1975 년 도에는 크링카 생산량이 1千60萬 ton 에 달하였고, energy 소비가 많은 산업으로 알려져 있다. 또한 cement 工業에서의 석회석 소비량은 매년 증가하는 한편 製鐵工業에서 副生되는 slag 도 銑鋼生産量이 增加함에 따라 증가하고 있어 이 slag 를 cement 工業에 利用하기 위한 연구가 많았다.

高爐 slag 를 시멘트 원료로 이용할 경우 석회석 자원의 保存이 可能하며, 시멘트 理論 소성 열량은 석회석의 분해열에 가까운 값을 나타내므로, 석회석 배합량의 감소는 소성용 연료의 節減과도 密接한 관계가 있다.

그래서 본 실험에서는 석회석과 高爐 slag 를 1.6 : 1로 混合 분쇄한 원료를 소결하여 C<sub>3</sub>A 함량이 22% 정도되는 高 C<sub>3</sub>A clinker 를 얻었고, 이것의 特性 및 製造 可能性을 검토하고자 다음과 같은 실험을 행하였다.

### II. 試料와 實驗方法

#### 1. 原 料

limestone: S.K 지구 석회석

高爐水滓 slag: 浦項製鐵 副生 slag

gypsum: 太元물산제품

#### 2. 原料의 配合

石灰石(L)과 水滓 slag(S)를 L/S=1.6~2.1 까지 混合한후 試驗用 bull mill 에서 88μ 잔사 7%를 분쇄하고 化學分析 및 burnability test 시

<表-1>

원료의 화학성분

원료	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Ig loss	sum
석회석	3.1	1.1	0.5	52.4	1.0	—	41.6	99.7
水滓 slag	36.2	14.4	0.4	41.8	5.7	0.3	+1.0	98.8
석고	4.8	1.2	0.5	32.9	—	40.6	20.0	

<表-2>

配合原料의 化學成分

試料配合比	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	L.S.F	S.M	I.M
L/S=1.6	15.9	6.3	0.5	48.3	2.8	92.4	2.34	12.6
" 1.7	15.4	6.1	0.5	48.5	2.7	95.8	2.33	12.2
" 1.8	15.0	5.8	0.5	48.6	2.7	98.8	2.38	11.6
" 1.9	14.5	5.7	0.5	48.7	2.6	102.2	2.34	11.4
" 2.0	14.2	5.5	0.5	48.9	2.6	105.0	2.37	11.0
" 2.1	13.8	5.4	0.5	49.0	2.5	108.1	2.34	10.8

료로 하였다.

3. burnability test

1) <表-2>와 같이 配合된 L/S=1.6~2.1까지의 시료를 백금 도가니에 각각 5 gr씩 취하고, 전기로에서 1,400°C, 1,450°C로 40분간 燒結한 후 free CaO을 測定하였다.

2) L/S=1.6으로 조제한 試料과 보통 시멘트 제조용 시료(raw mix. L.S.F : 91.9, S.M : 2.24, I.M : 2.00)를 백금 도가니에 5 gr씩 취하고 1,450°C에서 10, 20, 30, 40, 50, 60분 소성후 free CaO를 測定하였다.

4. cement 試料 調製

1) 크링카의 시료 조성

L/S=1.6으로 混合한 시료와 보통 시멘트 제조 시료를 다음과 같은 방법으로 소성하였다.

① 물 23%를 添加하여 4 gr size로 成球

② 110°C에서 2시간 동안 건조

③ 900°C에서 1시간 동안 preheating 및 calcining

④ 1450°C에서 40분간 sintering

⑤ 爐에서 引出한 clinker를 10分間 fan으로 급냉

2) cement 製造

<表-3>

크링카의 화학성분

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	LSF	SM	IM	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
보통 크링카	21.5	6.4	3.3	63.5	3.1	90.8	2.22	1.94	47	26	11	10
高 C <sub>3</sub> A 크링카	21.4	8.6	0.7	64.3	3.7	91.2	2.30	12.29	70	31	22	2

① L/S=1.6으로 混合 소성한 clinker에 석고를 6, 9, 12% 添加하고, Blaine 3,000cm<sup>2</sup>/g과 5,000cm<sup>2</sup>/g 되도록 분쇄하여 시료를 하였다.

② 보통 clinker는 석고 3% 添加하고 Blaine 3,000 cm<sup>2</sup>/g으로 실시하였다.

5. 物理性能

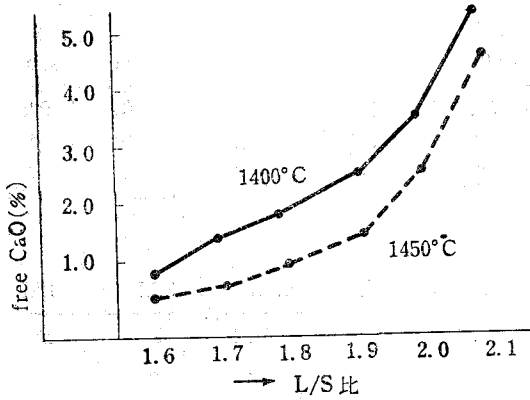
1) 응결시험 : 길모아침에 의한 응결시험(KSL 5103)

2) 壓縮強度 : W/C=48.5%로 일정하게 하고 flow 측정과 壓縮強度試驗制를 제작하였다.

III. 試驗 結果 및 檢討

1. clinker 化學 成分

高 C<sub>3</sub>A clinker色은 연두色을 띄며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 많고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 적다는 점이 特徵이다. 化學成分은 <表-3>에 표시되어 있으며, L.S.F는 보통 크링카와 같은 정도이나 I.M이 약 6배 더 크다. <表-3>의 化學成分을 Bogue式에 따라 계산하면 C<sub>3</sub>S 40%, C<sub>2</sub>S 31%, C<sub>3</sub>A 22%, C<sub>4</sub>AF 2%이며 이것을 보통 크링카와 比較하면 C<sub>3</sub>S는 7% 정도 적고, C<sub>2</sub>S는 5%정도 많은 편이나 C<sub>4</sub>AF는 5배정도 적고 C<sub>3</sub>A는 2배 정도 많은 편이다.



<그림-1> 원료배합비에 따른 소성도

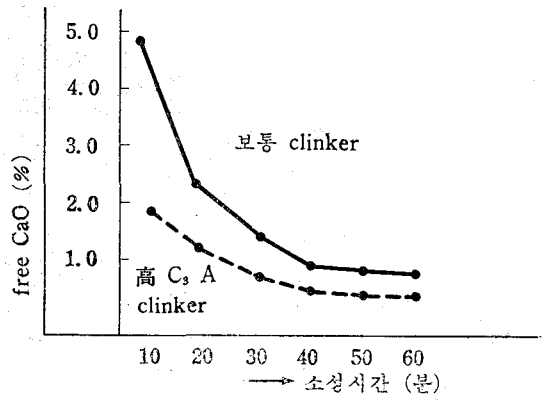
2. burnability

1) free CaO 비교

① L/S=1.6~2.1까지의 시료를 1,400°C, 1,450°C에서 40분간 소성하여 free CaO를測定한 결과는 <그림-1>과 같다.

여기에서 L/S比가 증가할 수록 L.S.F가 증가하고 이에 따라 free CaO도 증가하고 있다.

② L/S=1.6과 portland type I을 1,450°C에서 10~60분까지 10분 간격으로 소성하여 free CaO를測定한 결과는 <그림-2>와 같다. <그림-2>에서 보는 바와 같이 同一 free CaO 0.4%를 얻기 위한 소성시간은 高 C<sub>3</sub>A가 portland type I보다 20분 短縮되는 것으로 보아 소성도가 양호함을 알 수 있다.



<그림-2> 소성시간에 따른 소성도 비교

2) burnability factor 및 liquid 생성량(%)의 比較와 원료 CaCO<sub>3</sub> 분해열에 의한 소성열량을 比較한 결과는 <表-4>와 같다. 高 C<sub>3</sub>A clinker는 보통 clinker보다 B.F가 0.2 낮으며 liquid 생성량은 2.23% 더 많고, CaCO<sub>3</sub> 분해열에 의한 소성열량은 176 Kcal/kg-clinker가 더 절감되는 것으로 나타났다.

3. 응결기간

주도 및 응결시험 결과 <表-5>에서 보는 바와 같이 高 C<sub>3</sub>A cement는 보통 cement보다 可塑性이 저하되며 標準軟度の cement paste를 얻기 위해서는 많은 水量이 必要하고 응결기간도 훨씬 빠르다. 可塑性 향상을 위해 석고 添加량을 증가시킨 결과 可塑性은 증가하는 경향이

<表-4> B.F. liquid 량, CaCO<sub>3</sub> 분해열 비교

종 류	burnability factor	liquid 량 (%)	CaCO <sub>3</sub> 분해열
보통 clinker	104.1	29.03	510 Kcal/kg-cl
高 C <sub>3</sub> A "	103.9	31.26	334

註: CaCO<sub>3</sub> 분해열은 산출근기 참조

<表-5> 물리 성능 비교 결과

종 류	석고량	Blaine	44μ 잔사	88μ 잔사	주 도	초 결	중 결	flow	1 日	3 日	7 日	28 日
보통시멘트	3%	3040	12.0	0.9	24.8	230	5 : 10	72	74	172	265	370
高 C <sub>3</sub> A 시멘트	6%	3030	12.4	0.8	26.0	141	4 : 05	62	102	225	301	370
	9%	3040	11.6	0.7	25.6	160	4 : 15	71	95	217	295	362
	12%	3020	12.0	0.8	25.0	178	4 : 20	77.5	86	214	279	358
	6%	5020	5.2	0.1	28.2	90	2 : 40	44.5	187	336	414	484
	9%	4980	5.6	0.1	27.8	115	3 : 05	52	159	301	403	467
	12%	5010	5.0	0.1	27.2	125	3 : 20	60.5	158	305	374	455

있다.

#### 4. 試製 cement 의 壓縮強度 比較

試製 cement 에 W/C=48.5%의 물을 添加하여 시멘트 몰탈을 준비하고 flow 値를 測定하고 강도시험체를 제작하였으며 그 결과는 <表-5>에 표시하였다.

Blaine 3,000 cm<sup>3</sup>/gr 으로 분쇄한 高 C<sub>3</sub>A cement 의 3일 강도는 보통 cement 보다 40~50 kg/cm<sup>2</sup> 더 높으나 28일 강도는 다소 저하되는 경향이며 석고 添加量이 증가될 수록 강도는 저하되고 있다.

Blaine 5,000 cm<sup>2</sup>/g 으로 분쇄한 試製 cement 는 早強 cement 와 같은 강도를 나타내고 있으나, C<sub>3</sub>A 함량이 보통 cement 보다 높아 cement mortar 의 流動性이 저하된다.

#### IV. 結 論

1. 석회석과 slag 를 1.6 : 1(61.5% : 38.5%)로 사용할 경우 보통 cement 제조시 석회석 사용량 보다 약 28% 정도 절감되나 高品位의 석회석이 요구된다.

2. 同一 free CaO 0.4%를 기준으로 소성할 경우 高 C<sub>3</sub>A clinker 가 보통 clinker 보다 소성시간이 20분 短縮된다.

3. carbonate 분해열을 比較하면 高 C<sub>3</sub>A 시멘

트 원료가 보통 시멘트 원료보다 176 Kcal/kg-clinker 절감된다.

4. C<sub>3</sub>A 함량이 높아 可塑性(plasticity)이 저하되고 標準軟度의 cement paste 를 얻기 위해서는 보통 시멘트 보다 많은 물량이 要求되며 응결시간도 빠르다.

5. Blaine 3,000 cm<sup>3</sup>/g 으로 분쇄한 高 C<sub>3</sub>A cement 의 3일 강도는 보통 cement 보다 40~50kg/cm<sup>3</sup> 더 높으나 28일 강도는 다소 저하되는 경향이며, Blaine 5,000 cm<sup>2</sup>/gr 으로 분쇄한 cement 는 早強cement 와 같은 강도 수준이다.

#### <산출 근거>

◎원료중 CaCO<sub>3</sub>의 분해열

$$f \times \frac{L}{100} \times \frac{C}{100} \times 430 \text{Kcal/kg-CaCO}_3 = \text{원료}$$

중 CaCO<sub>3</sub> 분해열

f : clinker 1kg 당 원료 사용량(kg)

L : 원료중 석회석 사용량(%)

C : 석회석중 CaCO<sub>3</sub> 함량(%)

1. 高 C<sub>3</sub>A clinker 의 경우(L/S : 1.6)

$$1.35 \times \frac{61.5}{100} \times \frac{93.5}{100} \times 430 = 334 \text{Kcal/kg-cl}$$

2. 보통 크링카의 경우

$$1.57 \times \frac{85.5}{100} \times \frac{88.4}{100} \times 430 = 510 \text{Kcal/kg-cl}$$

### 제 5 회 시멘트 심포지움 예고

日時 : 1977年 5月 초순

場所 : 亞細亞(株), 堤川工場 豫定

同 심포지움에서 發表하시고자 하시는 분은 77年 4月 30日까지 大韓窯業學會(忠武路 2街 49의

18, (26) 9604)로 主題抄錄(題目, 發表者, 內容要旨)을 提出해 주시기 바랍니다.